

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasumasa TAKAO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: OBSERVING TECHNIQUES AND ITS EVALUATION EQUIPMENTS OF FILLER PACKING-STRUCTURE
FOR RESIN POLYMER COMPOSITE FILLED WITH CERAMIC FILLER-POWDER

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

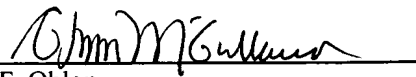
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-246644	August 16, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. I. An McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

Jc945 U.S. PTO
09/748004
12/27/00

#2
3 Mar 01
P. Talbot

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC945 U.S. PTO
09/748004



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-246644

出 願 人

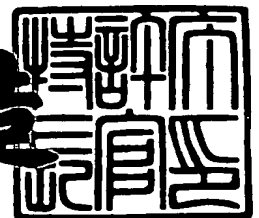
Applicant (s):

工業技術院長

2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3098718

【書類名】 特許願

【整理番号】 11212026

【提出日】 平成12年 8月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 15/00
G01N 21/17

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区八代町 2 - 1 0 9 八代宿舎 4 0 1

 【氏名】 高尾 泰正

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市緑区鳴子町 5 - 4 1

 【氏名】 山東 睦夫

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県安城市二本木町 8 - 2 グレースコート安城 3 0
3

 【氏名】 内藤 牧男

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県長岡市花園 3 - 4 - 5 3

 【氏名】 植松 敬三

【特許出願人】

 【識別番号】 000001144

 【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【指定代理人】

 【識別番号】 220000334

 【氏名又は名称】 工業技術院名古屋工業技術研究所長 榎本 祐嗣

 【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長 梶村 皓二の指定代理人

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粒子分散材料中の粒子充填構造の測定技術、及びそれを用いた評価装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不定形マトリックスを持つ粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）をその光学的異方性に基づいて観察し、測定する方法であって、粒子状材料を原料とし、液状材料に混合して得た粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を、液状材料分子の局所的な再配列に基づく光弾性、又は粒子状材料と液状材料の屈折率差を利用して可視化し、観察することを特徴とする粒子分散材料の内部構造の測定方法。

【請求項 2】 粒子状材料が、 SiO_2 系材料又は AlN 系材料であることを特徴とする請求項 1 記載の粒子分散材料の内部構造の測定方法。

【請求項 3】 液状材料が、樹脂系材料であることを特徴とする請求項 1 記載の粒子分散材料の内部構造の測定方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の測定方法に使用するための評価装置であって、2 枚の偏光素子、光源又は電子線源、透過像の観察手段、試料設置手段を構成要素として含有し、2 枚の偏光素子間に透過観察用薄片試料を設置し、単色光を 1 枚目の偏光素子で偏光化して試料へ照射し、試料中の凝集体などの光学的異方性部で複屈折後、2 枚目の偏光素子で再度偏光し、透過像の観察手段で観察して、対角位や干渉などの光学的挙動を評価するようにしたことを特徴とする評価装置。

【請求項 5】 試料が、粒子分散材料を光源又は電子線源からの単色光が透過できる厚さに薄片化したものであることを特徴とする請求項 4 に記載の評価装置。

【請求項 6】 ハロゲン光を照射することを特徴とする請求項 4 に記載の評価装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、不定形マトリックスを持つ粒子分散材料の内部構造の測定方法、及びその装置に関するものであり、更に詳しくは、粒子状材料を原料とし、液状材料に混合して得た粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を、液状材料分子の局所的な再配列に基づく光弾性、又は粒子状材料と液状材料の屈折率差を利用して可視化し、観察して測定する方法、及びそれに用いる評価装置に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

粒子分散材料は、絶縁材料、電極・導電材料、電気粘性流体、化学機械研磨用スラリー、射出成形や鋳込み成形などのセラミック成形プロセス原料などとして使用されるとともに、近年では、半導体素子の保護・絶縁などを目的とした封止材料に広く利用されるようになってきている。VLSI化の進展に伴う素子の微細化に対応するために、微小な電極間への注入や任意形状化を実現する粒子分散材料の低粘性・高成形性は不可欠である。

【 0 0 0 3 】

しかし、この材料分野の科学的な検討は未だ端緒にあり、粘性や成形性に関する検討は経験的なものにとどまっている。例えば、充填する粒子の粒子径分布幅が広く、粒子径が大きなものほど、低粘性化を図り得るといようなものである。このような紋切り型の知見のみでは、半導体封止材料などに要求される精度の精密化などへの対応に限界があることが指摘されていた（例えば、萩原伸介、“半導体用封止材の開発現況”、プラスチック、Vol. 49、p. 58、1998；北野武、“フィラー充填高分子溶融液のレオロジー特性”、Filler、Vol. 3、p. 96、1998）。

【 0 0 0 4 】

粒子分散材料中に、充填・分散された粒子状材料の分布状態の「直接的」な評価法としては、分散材料の一部を採取して表面研磨し、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（SEM）の反射像を観察する方法が一般的である。例えば、特開平10-292055は、SEMを用いる前者の方法を開示し、また、特開平9-302210は、粒子分散度の均一性評価に光学顕微鏡法を応用している。しかし、

このような方法は、表面加工による粒子の分布状態の変化の危険性があるうえ、得られる情報は光源からの光の反射面のみ、すなわち、2次元的情報に限られ、粒子状材料の分布状態をそのまま広域に評価することはできなかった。

【0005】

同様の直接的な評価法として、光源からの光が透過可能な厚みに薄片化して透過像を観察する方法がある。例えば、特開昭61-122543、特開平5-232010には、光学顕微鏡による透過像を用いる方法が開示されている。この方法によれば、加工の悪影響や2次元の観察の問題は解決される。確かに、この方法により、充填された粒子状材料そのものを確認することはできる。しかし、それだけでは、粒子と樹脂との界面の結合状態や、粒子が分散系内部で2次的に構成する凝集状態までは評価することはできない。現在、必要性の高まっている粒子-樹脂・分散材料のレオロジー特性は、粒子-樹脂界面相互作用や、凝集体内部の樹脂成分が支配的な因子と考えられており、その評価が不可欠であるが、従来の方法では、後記する実施例においても詳説するように、これに対応することは不可能であった。

【0006】

反射観察法の欠点を補う、比較的大容量の粒子分散材料を評価する方法として、分散系の粘性係数、電気抵抗や引張強度などを測定し、粒子状材料の分布状態を間接的に推定する方法もあった。例えば、特開平6-229984や特開平11-64260は、電気抵抗を測定する方法の例であり、特開平10-311783は、引張強度を測定する方法の例である。これらの方法でも、粒子-樹脂界面相互作用や、粒子凝集構造など、局所的な情報を得るには不十分である。

【0007】

以上の問題の要因の1つは、分散系内部構造を観察し、これと分散系の機械的特性・レオロジー特性・電磁気特性などとを相関化するという方法が、液状材料を母材（マトリックス）又は分散媒とする場合に確立されていない点にあると考えられる。例えば、粒子状材料の分散媒が固形（例えば、セラミック材料系など）の分散系で普遍的な、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（SEM）などによる測定方法を不定形のマトリックスを持つ粒子分散材料に適用する場合の方法論が用

意されていない点に問題があると思われる。同様の着眼点に基づく検討は、マトリックスが固形の分散系でも開始されつつある。

【0008】

従来、SEMを用いる方法は、表面加工により粒子の分布状態が変化する危険性があるうえ、得られる情報は光源からの光の反射面のみ、すなわち、2次元的情報に限られ、粒子状材料の分布状態をそのまま広域に評価することはできなかった。この点について、分散系内部に含まれる粒子状材料と気孔との界面の屈折率の違いなどを利用して、透過像を用いて評価する方法が提案されている（K. Uematsu, "Immersion microscopy for detailed characterization of defects in ceramic powders and green bodies", Powder Technology, Vol. 88, p. 291, 1996）。この方法によれば、加工の悪影響や2次元の観察の問題は解決される。同様の評価方法の確立が、液状材料・粒子分散材料において不可欠である。

【0009】

粒子-液状材料・分散系において、液状材料を樹脂系材料とした場合には、高分子材料の一種とみることができる。高分子材料系では、印加された応力による光弾性特性評価や、プラスチックレンズの複屈折率の測定、液晶材料中の分子配向特性評価などに、偏光観察を用いることが一般的に利用されている。しかし、従来、粒子-樹脂・分散材料において、樹脂ではなく、粒子の特性を評価するために、これを用いることは試みられてこなかった。その理由は、同材料分野で一般的に用いられる粒子状材料は、（非晶質） SiO_2 粒子であり、等方的な結晶構造を持つ（もしくは、結晶構造を持たない）材料に、この観察方法が適用できるとは、直感的には考えられないためであったと思われる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来の粒子分散材料の測定技術が持つ欠点を克服し、粒子分散材料中の粒子状材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を、液状材料分子の局所的な再配列に基づく光弾性、又は粒子状材料と液状材料の

屈折率差を利用して可視化し、観察して測定する方法、及びその測定原理を用いた評価装置を提供することを技術的課題として開発されたものである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、高分子系材料で行われている光弾性特性や光学的異方性の評価手法に着目した。すなわち、本発明者らは、粒子分散材料を調製する際に、粒子状材料の充填構造が不均一となったり2次的な凝集を作れば、周りの液状材料に応力を与え、そうでない部分より高分子などの配向性が増加すること、また、粒子状材料と液状材料の境界部分に気泡が発生したり、あるいは異種材料から成る界面自身（異なる屈折率から成る接合面）が、光学的な異方体となること、これらは、光学的歪みを有し、対角位の観察などで評価し得ること、と考え、以上の着想を実現すべく鋭意検討し、充填する粒子状材料の粒子径分布など粒子の1次的な特性や、調製方法や評価試料条件などの影響を種々検討した結果、粒子状材料の充填構造や分散状態をその光学的異方性に基づいて同定可能なことを見出し、かかる知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、粒子状材料を原料とし、液状材料に混合して得た不定形マトリックスを持つ粒子分散材料中の、内部構造である粒子状材料の充填構造や分散状態を、液状材料の光弾性効果や粒子-液境界部の有する光学的異方性などを利用して測定する方法、及びそれに用いる評価装置を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 3 】

上記課題を解決するために、本発明では以下のような構成が採用される。

(1) 不定形マトリックスを持つ粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）をその光学的異方性に基づいて観察し、測定する方法であって、粒子状材料を原料とし、液状材料に混合して得た粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を、液状材料分子の局所的な再配列に基づく光弾性、又は粒子状材料と液状材料の屈折率差を利用して可視化し、観察することを特徴とする粒子分散材料の内部構造の測定方法。

(2) 粒子状材料が、 SiO_2 系材料又は AlN 系材料であることを特徴とする前記 (1) 記載の粒子分散材料の内部構造の測定方法。

(3) 液状材料が、樹脂系材料であることを特徴とする前記 (1) 記載の粒子分散材料の内部構造の測定方法。

(4) 前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の測定方法に使用するための評価装置であって、2枚の偏光素子、光源又は電子線源、透過像の観察手段、試料設置手段を構成要素として含有し、2枚の偏光素子間に透過観察用薄片試料を設置し、単色光を1枚目の偏光素子で偏光化して試料へ照射し、試料中の凝集体などの光学的異方性部で複屈折後、2枚目の偏光素子で再度偏光し、透過像の観察手段で観察して、対角位や干渉などの光学的挙動を評価するようにしたことを特徴とする評価装置。

(5) 試料が、粒子分散材料を光源又は電子線源からの単色光が透過できる厚さに薄片化したものであることを特徴とする前記 (4) に記載の評価装置。

(6) ハロゲン光を照射することを特徴とする前記 (4) に記載の評価装置。

【0014】

【発明の実施の形態】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の重要な要件は、粒子分散材料の光学的異方性の利用にあり、粒子状材料の材料系としては、例えば、半導体素子用の封止材料で多用される SiO_2 又は AlN が好適なものとして例示されるが、これらに限らず、例えば、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 などの他の酸化物系、 Au 、 Ag 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Al 、 Au-Pd などの金属系も当然適用可能であり、特に制限はない。また、結晶性についても制限は無く、結晶性粒子であれば容易に、非晶質系でも上記で説明したように評価可能である。

【0015】

媒体である液状材料としては、イオン交換水や蒸留水などの水系、エタノールなどの有機非水系のほか、樹脂系、例えば、レゾール型やノボラック型のフェノール樹脂、ビスフェノール型クレゾールノボラック多官能型のエポキシ樹脂、ハロゲン化樹脂など、常温で固形タイプの樹脂材料や、常温で液状タイプの次世代

半導体素子用の封止材料で多用される樹脂材料が好適なものとして例示されるが、これらに特に制限されるものではない。

【0016】

粒子分散材料の調製方法としては、例えば、ニーダー、2軸ミル、3本ロールミル、ヘンシェルミキサー、遊星運動を利用した混合方法、粉碎や剪断応力を利用した機械的複合法（固相法）、液体中の複数成分の均一分散性を利用する液相法、ガス中での運動力などを利用する気相法などの各種複合法技術などが例示されるが、特に制限されるものではなく、本発明は、いずれの方法で調製された分散材料にも適用できる。

本発明が適用される粒子分散材料の具体的な例としては、例えば、重量割合70～90%（対・液状材料）の SiO_2 粒子、及びノボラック型フェノール樹脂を可塑剤とともに予備混合後、150～180℃に加熱したニーダーで混練して、板状の複合成形体とし、これを粉碎して得た顆粒状原料粉体をペレット状に成形した半導体封止材料タブレットが例示される。

【0017】

得られた粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を光学的に反射又は透過観察する。この際の技術的要件は、基本的には、試料へ照射する光源や電子線源、偏光素子、反射又は透過像の観察手段、試料設置手段などであるが、粒子分散材料から反射もしくは透過された光などの光学的異方性を測定できれば、どのような構成を用いてもよい。雰囲気調整などが不要な簡便な方法として、例えば、2枚の偏光素子間に透過観察用薄片試料を設置し、単色光を1枚目の偏光素子で偏光化して試料へ照射し、試料中の凝集体など光学的異方性部で複屈折後、2枚目の偏光素子で再度偏光し、対角位や干渉などの光学的挙動を測定し、評価する方法が例示されるが、これらは特に制限されるものではない。

【0018】

透過観察を用いる際は、粒子分散材料を薄片試料化する。この時の技術的要件は、用いる光源や電子線源からの単色光などが透過できる厚さにすることのみであり、その方法についても、特に制限されない。

本発明の測定方法で使用する装置の具体的な例としては、2枚の偏光素子、光源又は電子線源、透過像の観察手段、試料設置手段を構成要素として含有し、2枚の偏光素子間に透過観察用薄片試料を設置し、単色光を1枚目の偏光素子で偏光化して試料へ照射し、試料中の凝集体などの光学的異方性部で複屈折後、2枚目の偏光素子で再度偏光し、透過像の観察手段で観察して、対角位や干渉などの光学的挙動を評価する装置、板状に加工した粒子分散材料を偏光顕微鏡で偏光量を微調整して観察する装置、上記の半導体封止材料タブレットの製造プロセスで、ニーダー混練後、又はペレット状に成形後の製造ラインに、偏光素子を計装設備として設置して *in-situ* 測定し、タブレットを破壊することなく評価し、不良品のみを取り除く手段、といった構成例が挙げられる。

【0019】

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例

(1) 方法

汎用的な酸化珪素原料の溶融プロセスで製造された、平均粒子径10数～数10 μm の、2種類の粒子径分布の非晶質・球状 SiO_2 粒子を実験に供した。図1及び2に、粒子径分布幅の広い粒子と狭い粒子のSEM写真及びそれらの粒子径を示す。粒子径分布幅の広い粒子は、狭い粒子に比べ、樹脂系材料に同量混合する場合に粒径の大きな粒子の間に小さい粒子を充填することができ、凝集などの光学的異方性の少ない試料を調製することができる。

それぞれの SiO_2 粒子と、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂を、粒子の樹脂に対する重量割合を70%で混合し、公転回転数1800rpm・自転回転数600rpmで5分間混練し、粒子-樹脂・分散材料を作製した。得られた粒子-樹脂・分散材料を約50 μm に薄片化して作製した試料を2枚の高分子製偏光板間に設置し、ハロゲン光を透過させてその透過・偏光像を観察した。

【0020】

(2) 結果

図 3 に、通常光による粒子－樹脂分散系の透過像の一例を示す。粒子－樹脂・分散材料中に充填された粒子の大きさの違いは確認できるが、粒子－樹脂界面や凝集体などは不明瞭で、これのみで評価するには至らない。

【 0 0 2 1 】

図 4 に、本発明の方法による、透過・偏光像の写真の一例を示す。粒子径分布幅の広い粒子の粒子－樹脂分散系の場合は、白く輝く部分として検出される光学異方性が比較的少ないことがわかる（図 4 - a））。しかし、粒子径分布幅の狭い粒子の粒子－樹脂分散系の場合は、輝部が多く検出され、粒子状材料の凝集体など光学異方性部を評価できることがわかった（図 4 - b））。

【 0 0 2 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、1) 不定形マトリックスを持つ粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を可視化して観察し、測定することができる、2) 例えば、エポキシ樹脂中の微粒子の分散状況をビジュアル化することができる、3) 粒子－樹脂・分散材料中に含まれている粒子状材料の充填構造や分散状態を *in-situ* で測定することができる、4) 粒子－樹脂・分散材料の加工などを行わずに分散系が本来持っている状態で測定する方法や評価装置を提供することができる、5) 特に、半導体封止材料の評価方法として好適である、という格別の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

2 種類の粒子径分布の非晶質・球状 SiO_2 粒子の SEM 写真である。

【図 2】

実施例で用いた非晶質・球状 SiO_2 粒子の粒子径分布である。

【図 3】

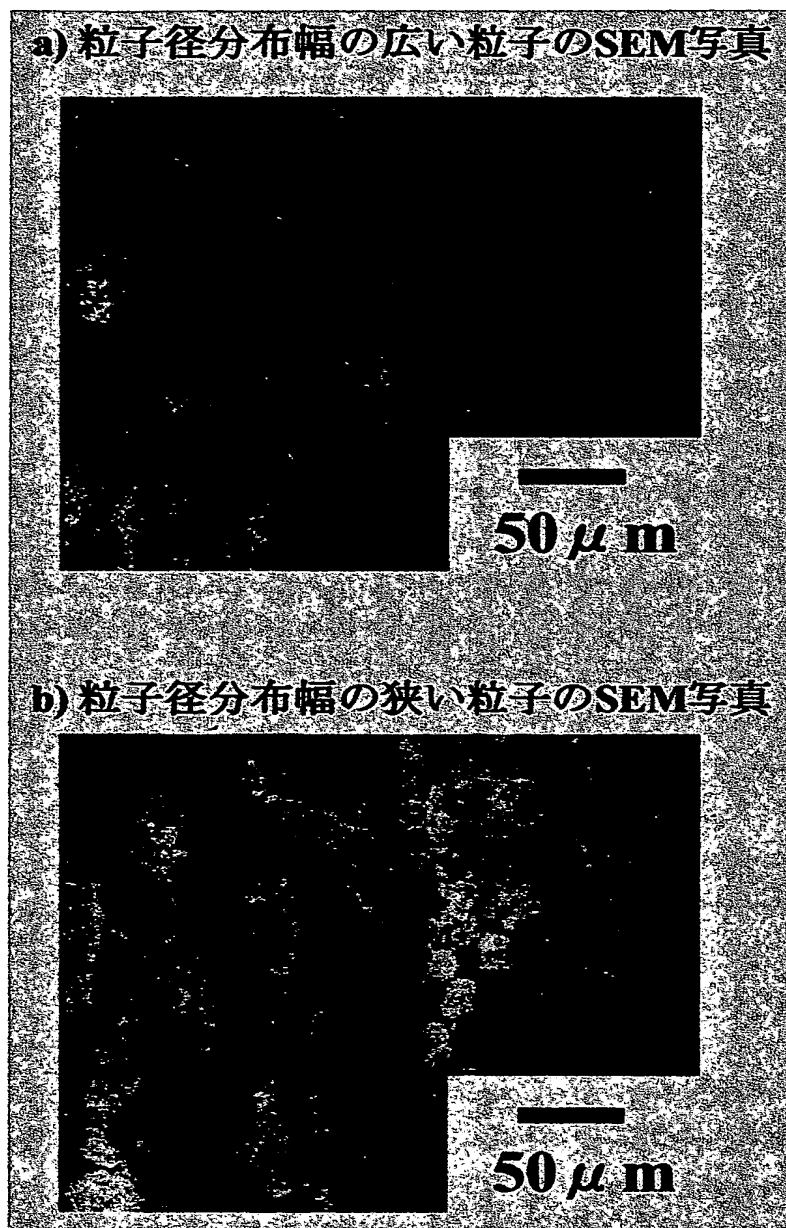
粒子－樹脂・分散材料の通常光による透過像である。

【図 4】

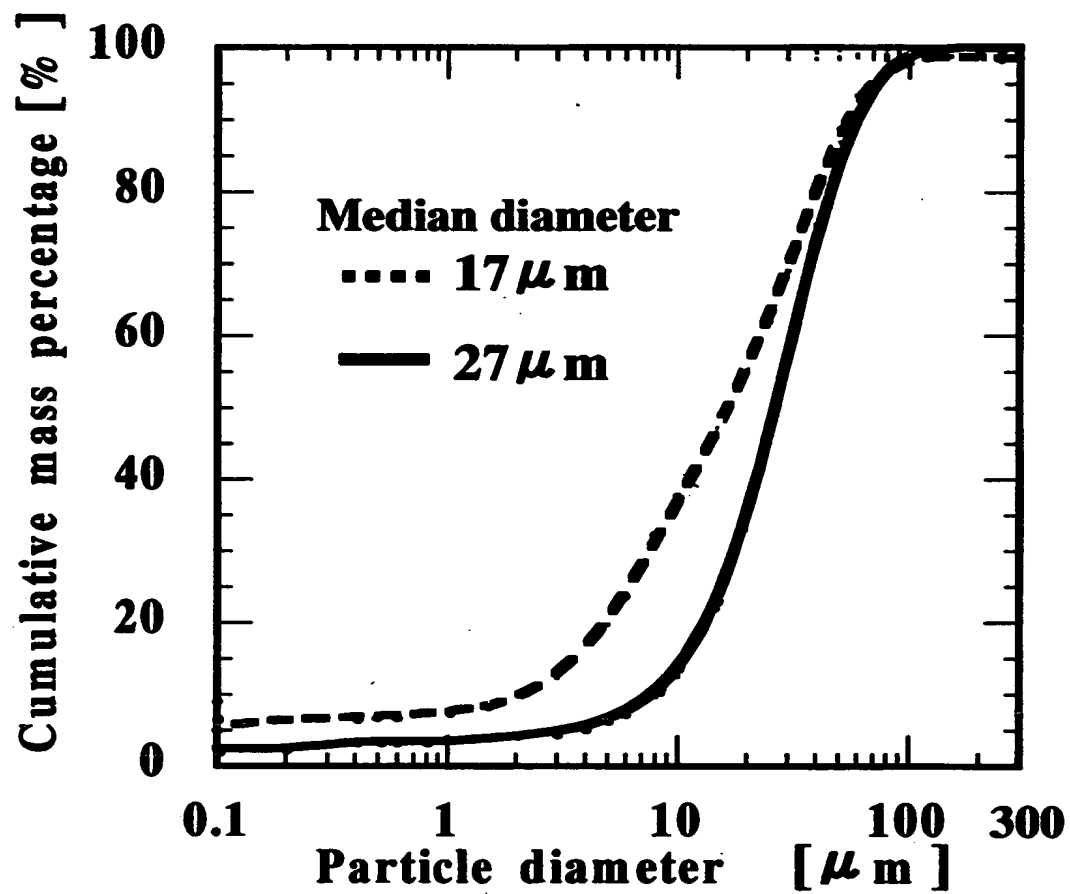
粒子－樹脂・分散材料の透過・偏光像である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

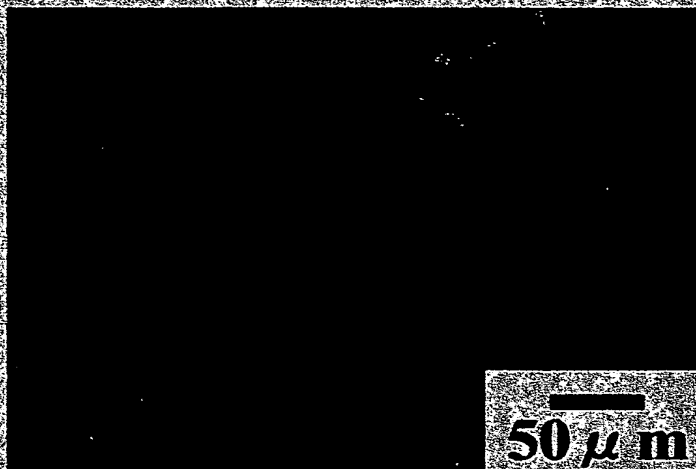


【図 3】

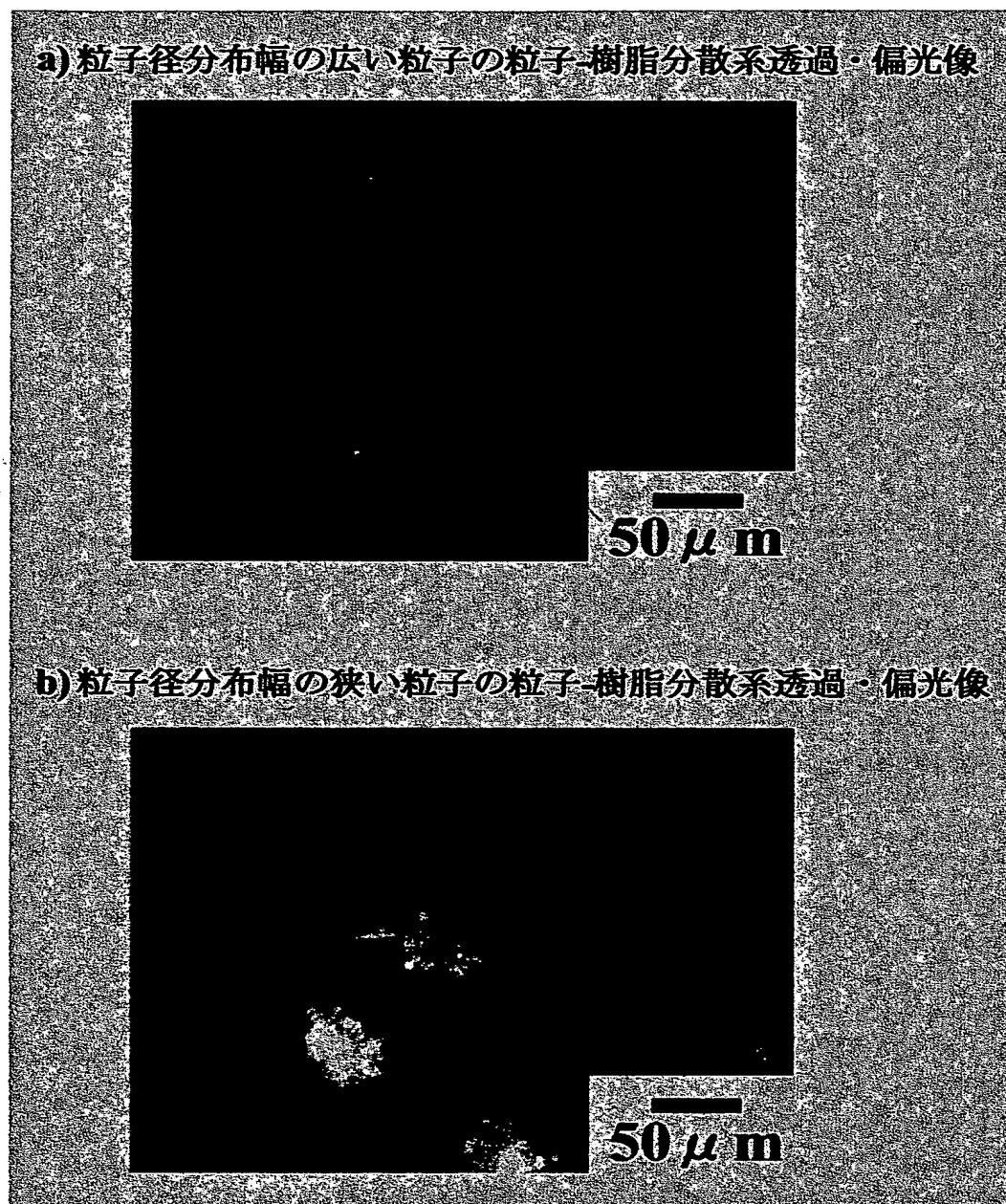
a) 粒子径分布幅の広い粒子の粒子-樹脂分散系透過像



b) 粒子径分布幅の狭い粒子の粒子-樹脂分散系透過像



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の粒子分散材料の測定技術が持つ欠点を改善し、粒子状材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を測定する方法を提供する。

【解決手段】 不定形マトリックスを持つ粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）をその光学的異方性に基づいて観察し、測定する方法であって、粒子状材料を原料とし、液状材料に混合して得た粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を、液状材料分子の局所的な再配列に基づく光弾性、又は粒子状材料と液状材料の屈折率差を利用して可視化し、観察することを特徴とする粒子分散材料の内部構造の測定方法、及びその測定原理を用いた評価装置。

【効果】 液状材料を母材（マトリックス）又は分散媒とする粒子分散材料の内部構造（粒子状材料の充填構造又は分散状態）を観察する技術や評価装置を提供することができ、とくに内部構造同定の必要性の高い絶縁材料や半導体封止材料の構造解析技術、製造工程管理技術として好適である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 4 6 6 4 4
受付番号	5 0 0 0 1 0 4 0 0 8 7
書類名	特許願
担当官	大畑 智昭 7 3 9 2
作成日	平成 1 2 年 8 月 2 3 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001144
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号
【氏名又は名称】	工業技術院長

【指定代理人】

【識別番号】	220000334
【住所又は居所】	愛知県名古屋市北区平手町 1 - 1
【氏名又は名称】	工業技術院名古屋工業技術研究所長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001144]

1. 変更年月日	1990年 9月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名	工業技術院長